



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 460 575 A1

(2)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91109035.5

(51) Int. Cl. 5: C07C 251/60, C07C 323/56,  
A01N 37/36

(22) Anmeldetag: 03.06.91

(30) Priorität: 05.06.90 CH 1891/90  
23.04.91 CH 1208/91

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Klybeckstrasse 141  
CH-4002 Basel(CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.12.91 Patentblatt 91/50

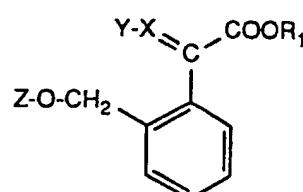
(72) Erfinder: Isenring, Hans Peter, Dr.  
Himmelrainweg 5  
CH-4450 Sissach(CH)  
Erfinder: Weiss Bettina  
Unterdorfstrasse 8  
CH-3322 Schönbühl(CH)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(74) Vertreter: Zumstein, Fritz, Dr. et al  
Bräuhausstrasse 4  
W-8000 München 2(DE)

(54) Aromatische Verbindungen.

(57) Die Erfindung betrifft neue Verbindungen der Formel

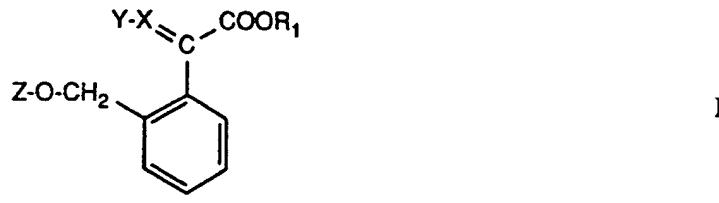


I

worin R<sub>1</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl und (Y-X) CH<sub>2</sub>, C<sub>1-2</sub>-Althio-CH= oder C<sub>1-2</sub>-alkyl-ON= bedeuten und Z für eine Aldimino- oder Ketiminogruppe steht, und deren Herstellung sowie fungizide Mittel mit solchen Verbindungen als Wirkstoffe. Die Verbindungen lassen sich zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft, im Gartenbau und im Holzschutz verwenden.

EP 0 460 575 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Oximäther der allgemeinen Formel

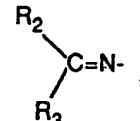


worin

R<sub>1</sub>

111

15 und Z für eine Aldiminoo- oder Ketiminogruppe steht, und zwar insbesondere für eine Gruppe



	worin R <sub>2</sub>	Wasserstoff, C <sub>1-4</sub> -Alkyl, C <sub>1-4</sub> -Halogenalkyl, C <sub>3-6</sub> -Cycloalkyl, C <sub>2-4</sub> -Alkenyl, C <sub>2-4</sub> -Alkinyl, C <sub>1-2</sub> -Alkoxy methyl, C <sub>1-2</sub> -Alkythiomethyl, C <sub>1-4</sub> -Alkylsulfonyl, C <sub>1-3</sub> -Alkoxy, C <sub>1-3</sub> -Alkylthio oder Cyano
25	und R <sub>3</sub>	C <sub>1-6</sub> -Alkyl, Aryl-C <sub>1-4</sub> -alkyl, Heteroaryl-C <sub>1-4</sub> -alkyl, C <sub>2-12</sub> -Alkenyl, Aryl-C <sub>2-4</sub> -alkenyl, Aryloxy-C <sub>1-4</sub> -alkyl, Heteroaryloxy-C <sub>1-4</sub> -alkyl, Heteroaryl-C <sub>2-4</sub> -alkenyl, C <sub>3-6</sub> -Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, C <sub>2-5</sub> -Alkanoyl, Aroyl oder Heteroaroyl bedeuten,
30	oder R <sub>2</sub> und R <sub>3</sub>	zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gegebenenfalls ein Sauerstoffatom, Schwefelatom und/oder Stickstoffatom enthaltenden vier- bis siebengliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, der zudem einen gegebenenfalls substituierten ankondensierten Benzolring aufweisen kann

35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen fungizide Eigenschaften und eignen sich als fungizide Wirkstoffe, insbesondere zur Verwendung in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

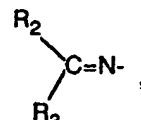
Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemässen Verbindungen, fungizide Mittel, die solche Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, sowie die Verwendung solcher Verbindungen und Mittel zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

40 Im engeren Sinne betrifft die vorliegende Erfindung Oximäther der Formel I worin

**R<sub>1</sub>** C<sub>1-4</sub>-Alkyl bedeutet,

(Y-X)

und Z.



55	<p>worin R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub></p> <p>oder R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub></p>	<p>Wasserstoff, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3-6</sub>-Cycloalkyl C<sub>1-6</sub>-Alkyl, Aryl-C<sub>1-4</sub>-alkyl, Heteroaryl-C<sub>1-4</sub>-alkyl, C<sub>2-5</sub>-Alkenyl, Aryl-C<sub>2-4</sub>-alkenyl, Heteroaryl-C<sub>2-4</sub>-alkenyl, C<sub>3-6</sub>-Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>2-5</sub>-Alkanoyl, Aroyl oder Heteroaroyl bedeuten, zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltenden vier- bis siebengliedrigen gesättigten Ring bilden, der zudem einen gegebenenfalls</p>
----	--	--

substituierten ankondensierten Benzolring aufweisen kann.

- In der obigen Formel I und im folgenden können sämtliche Gruppen "Alkyl" und "Alkenyl", als solche oder als Teil grösserer Gruppen, z.B. Heteroarylalkyl, je nach Anzahl der Kohlenstoffatome geradkettig oder verzweigt sein. Zudem können die Alkenylgruppen eine oder mehrere Doppelbindungen aufweisen. Halogen als Substituent bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, wobei Fluor, Chlor und Brom bevorzugt sind. Eine Halogenalkylgruppe kann einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Halogensubstituenten aufweisen. Unter Aryl ist insbesondere Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl oder Fluorenyl zu verstehen. Heteroaryl bedeutet eine heterocyclische Gruppe mit aromatischem Charakter und 1-3 Heteroatomen N, O und/oder S. Bevorzugt sind Triazol oder andere Fünfringe und Sechsringe mit 1-2 Heteroatomen, die ihrerseits 5 zusätzlich einen oder zwei ankondensierte Benzolringe besitzen können.

Als Beispiele, die keine limitierende Bedeutung besitzen, die aber vereinfachend im folgenden als "Gruppe Het" bezeichnet werden sollen, seien Pyrrolyl, Pyridyl, Furyl, Thienyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Imidazolyl, Pyrimidinyl oder Triazolyl, oder eine solche Gruppe mit ankondensiertem Benzol, z.B. Chinolinyl, Chinoxalinyl, Benzofuryl, Benzothienyl oder Dibenzofuryl genannt. Sinngemäss gilt dies auch für "Aryl" oder "Heteroaryl" als Teil einer grösseren Gruppe, z.B. Arylalkyl bzw. Heteroarylalkyl. Die Aryl- und Heteroarylgruppen können jeweils einen oder mehrere der folgenden Substituenten aufweisen:

- Halogen, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Halogenalkyl, Aryl-C<sub>1-4</sub>-alkyl, Aryloxy-C<sub>1-4</sub>-alkyl, C<sub>2-4</sub>-Alkenyl, Aryl-C<sub>2-4</sub>-alkenyl, C<sub>2-4</sub>-Alkinyl, C<sub>3-6</sub>-Cycloalkyl, Aryl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, C<sub>1-4</sub>-Halogenalkoxy, Aryl-C<sub>1-4</sub>-alkoxy, C<sub>1-4</sub>-Alkythio, Aryloxy, Cyano, Nitro C<sub>2-4</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>2-4</sub>-Halogenalkinyl, C<sub>2-4</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2-4</sub>-Halogenalkenylloxy, C<sub>3-4</sub>-Alkinyloxy, C<sub>3-4</sub>-Halogenalkinyloxy, Cyclopropylmethoxy, Cyclopropyl (gegebenenfalls ein- bis dreifach substituiert durch Halogen und/oder Methyl), Cyanomethoxy (-OCH<sub>2</sub>CN), C<sub>1-4</sub>-Alkoxyimethyl, C<sub>1-4</sub>-Alkythiomethyl, C<sub>1-4</sub>-Alkylsulfinylmethyl, C<sub>1-4</sub>-Alkylsulfonylmethyl, Arylthio, Thiocyanato, C<sub>1-4</sub>-Alkoxyimino-methyl, C<sub>1-4</sub>-Alkanoyloxy, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy carbonyl;
- 25 sowie auch einen Heteroarylrest, einen Heteroaryl-C<sub>1-4</sub>-alkylrest einen Heteroaryloxy-C<sub>1-4</sub>-alkylrest, einen Heteroaryl-C<sub>2-4</sub>-alkenylrest, einen Heteroaryl-C<sub>1-4</sub>-alkoxyrest oder einen Heteroaryloxyrest; wobei hierin unter dem Begriff Heteroaryl ein Vertreter der obengenannten "Gruppe Het" zu verstehen ist.

Fast alle der für Aryl- und Heteroarylgruppen vorgenannten Substituenten können ein- bis zweimal auftreten, bevorzugt einmal, mit Ausnahme von C<sub>1-4</sub>-Alkyl, das bis zu vierfach als Substituent in Frage kommt, und Halogen, das bis zu dreifach, im Falle von Fluor auch bis zu fünfach vorkommen kann.

Der bevorzugte Arylest ist Phenyl, gleichgültig, ob er allein oder als Teil eines anderen Substituenten in Erscheinung tritt. Aroyl ist demgemäss bevorzugt Benzoyl.

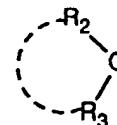
C<sub>2</sub>-Alkanoyl bedeutet Acetyl. Unter Halogenalkyl sind Alkylgruppen zu verstehen, die bis zu sechsfach gleich oder verschieden durch F, Cl, Br und/oder J substituiert sind. Beispiele von Halogenalkylgruppen allein oder als Teil eines anderen Substituenten (wie Halogenalkoxy) sind CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CHBr<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, CHCl-CHCl<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>J, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>Cl, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>2</sub>CHFCF<sub>3</sub>.

Bevorzugt sind Trifluormethyl, Difluormethoxy und Trifluormethoxy.

Zudem können die Arylgruppen (insbesondere Phenyl) einen ein oder zwei Sauerstoffatome aufweisenden fünf-, sechs- oder siebengliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring tragen, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit Methyl, Methoxy, Phenyl, Halogen, Cyano oder Oxo (C=O) substituiert sein kann. Beispiele solcher Gruppen sind 5-Benzofuryl, 6-Benzodioxanyl und 5-(1,3-Benzodioxolyl).

Im Falle, dass R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten Ring bilden, wie dieser oben näher beschrieben ist, kommen als Substituenten des Ringes

45



50

insbesondere C<sub>1-6</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl in Frage. Auch der allfällig vorhandene ankondensierte Benzolring kann substituiert sein. Als Substituenten der Phenylgruppe bzw. des Benzolrings selber kommen die oben im Zusammenhang mit der Arylgruppe genannten in Betracht.

- 55 Falls in den Verbindungen der Formel I asymmetrische Kohlenstoffatome vorliegen, treten die Verbindungen in optisch aktiver Form auf. Allein aufgrund des Vorhandenseins der aliphatischen bzw. Imino-Doppelbindung X=C und der Imino-Doppelbindung der Aldimino- oder Ketiminogruppe Z treten die Verbindungen auf jeden Fall in der [E]- oder [Z]-Form auf. Ferner kann Atropisomerie auftreten. Die Formel

I soll all diese möglichen isomeren Formen sowie deren Gemische, z.B. racemische Gemische und beliebige [E/Z]-Gemische, umfassen.

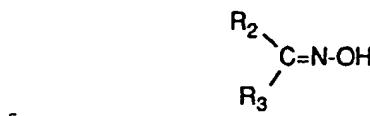
- Bei den Verbindungen der Formel I bedeutet R<sub>1</sub> vorzugsweise Methyl; und unabhängig davon (Y-X) vorzugsweise Methylen, Methylthiomethylen (CH-SCH<sub>3</sub>) oder Methoxyimino (N-OCH<sub>3</sub>); besonders bevorzugt sind Verbindungen, worin R<sub>1</sub> Methoxyimino darstellt.

In der Gruppe (R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)C = N- ist R<sub>2</sub> vorzugsweise Wasserstoff, C<sub>1</sub>-4-Alkyl (insbesondere Methyl oder Äthyl), C<sub>1</sub>-4-Halogenalkyl (insbesondere Trifluormethyl) oder C<sub>3</sub>-6-Cycloalkyl (insbesondere Cyclopropyl) und R<sub>3</sub> ist vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl (insbesondere  $\beta$ -Naphthyl) oder Benzyl, wobei allfällige Substituenten vorzugsweise bis drei gleiche oder verschiedene Halogenatome (insbesondere Fluor, Chlor und/oder Brom), C<sub>1</sub>-4-Alkylgruppen (insbesondere Methyl), C<sub>1</sub>-4-Halogenalkylgruppen (insbesondere Trifluormethyl), C<sub>1</sub>-4-Halogenalkoxygruppen (insbesondere Trifluormethoxy) und Alkylendioxy (insbesondere 3,4-Methylendioxy) sind, oder Heteroaryl, insbesondere gegebenenfalls mit bis zwei Methylgruppen substituiertes Furyl, gegebenenfalls mit Chlor oder Methyl substituiertes Thienyl, Pyridyl oder Benzofuryl.

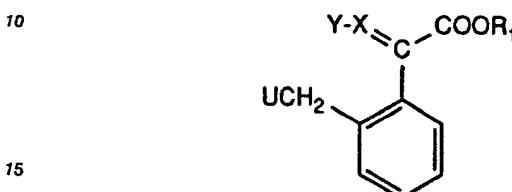
- 15 Falls R<sub>3</sub> Heteroaryl bedeutet, ist R<sub>2</sub> vorzugsweise Methyl.

Weitere Vertreter von Verbindungen der Formel I sind:  
diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen R<sub>1</sub> Methyl, (Y-X) CH<sub>2</sub>, Z eine Gruppe (R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)C = N-, R<sub>2</sub> Methyl und R<sub>3</sub> 3-Trifluormethyl-benzyl, 4-Chlor-3-trifluormethylbenzyl, 1,4,8-Trimethyl-nona-1,3,7-trienyl, Phenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 3-Bromphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 2-Fluor-5-methyl-phenyl, 4-Methoxyphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl, 3-Trifluormethoxyphenyl, 3,5-Di-(trifluormethyl)-phenyl,  $\beta$ -Naphthyl, 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyridyl, 2-Benzofuryl oder 5-Chlor-2-thienyl bedeuten;  
diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen R<sub>1</sub> Methyl, (Y-X) CH<sub>2</sub>, Z eine Gruppe (R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)C = N-, R<sub>3</sub> Phenyl und R<sub>2</sub> Äthyl, Propyl oder Isopropyl bedeuten;  
25 diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen R<sub>1</sub> Methyl, (Y-X) CH<sub>2</sub>, Z eine Gruppe (R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)C = N-, R<sub>2</sub> Trifluormethyl und R<sub>3</sub> 2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthenyl, Phenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, p-Tolyl,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-m-tolyl,  $\beta$ -Naphthyl oder 2-Pyridyl bedeuten;  
diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen R<sub>1</sub> Methyl, (Y-X) CH<sub>2</sub>, Z eine Gruppe (R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)C = N-, R<sub>2</sub> Cyclopropyl und R<sub>3</sub> Phenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 3-Bromphenyl,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-m-tolyl, 4-Phenoxyphenyl oder  $\beta$ -Naphthyl bedeuten;  
diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen R<sub>1</sub> Methyl, (Y-X) Methylthiomethylen (=CH-SCH<sub>3</sub>), Z eine Gruppe (R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)C = N-, R<sub>2</sub> Methyl und R<sub>3</sub> 3-Trifluormethyl-benzyl, 4-Chlor-3-trifluormethylbenzyl, 1,4,8-Trimethyl-nona-1,3,7-trienyl, Phenyl, 4-Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 3-Bromphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 2-Fluor-5-methylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl, 3-Trifluormethoxy-phenyl, 3,5-Di-(trifluormethyl)-phenyl, 2-Furyl, 2-Benzofuryl oder 5-Chlor-2-thienyl bedeuten;  
35 diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen R<sub>1</sub> Methyl, (Y-X) Methylthiomethylen, Z eine Gruppe (R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)C = N-, R<sub>2</sub> Trifluormethyl und R<sub>3</sub> 2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthenyl, Phenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, p-Tolyl,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-m-tolyl,  $\beta$ -Naphthyl oder 2-Pyridyl bedeuten;  
40 diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen R<sub>1</sub> Methyl, (Y-X) Methylthiomethylen, Z eine Gruppe R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>C = N-, R<sub>2</sub> Cyclopropyl und R<sub>3</sub> Phenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 3-Bromphenyl,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-m-tolyl, 4-Phenoxyphenyl oder  $\beta$ -Naphthyl bedeuten;  
diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen R<sub>1</sub> Methyl, (Y-X) Methoxyimino (=N-OCH<sub>3</sub>), Z eine Gruppe (R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)C = N-, R<sub>2</sub> Methyl und R<sub>3</sub> 4-Chlor-3-trifluormethylbenzyl, Phenyl, 3-Chlorphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 2-Fluor-5-methylphenyl, 3-Trifluormethoxy-phenyl oder 5-Chlor-2-thienyl bedeuten;  
45 diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen R<sub>1</sub> Methyl, (Y-X) Methoxyimino, Z eine Gruppe R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>C = N-, R<sub>2</sub> Trifluormethyl und R<sub>3</sub> 2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthenyl, Phenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, p-Tolyl,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-m-tolyl,  $\beta$ -Naphthyl oder 2-Pyridyl bedeuten;  
diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen R<sub>1</sub> Methyl, (Y-X) Methoxyimino, Z eine Gruppe R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>C = N-,  
50 R<sub>2</sub> Cyclopropyl und R<sub>3</sub> 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 3-Bromphenyl,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-m-tolyl, 4-Phenoxyphenyl oder  $\beta$ -Naphthyl bedeuten;

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein Oxim Z-OH, insbesondere ein Oxim der allgemeinen Formel



worin R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einem Benzylalkoholderivat der allgemeinen Formel



worin R<sub>1</sub> und Y-X die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und U eine Abgangsgruppe bedeutet, zur Reaktion bringt.

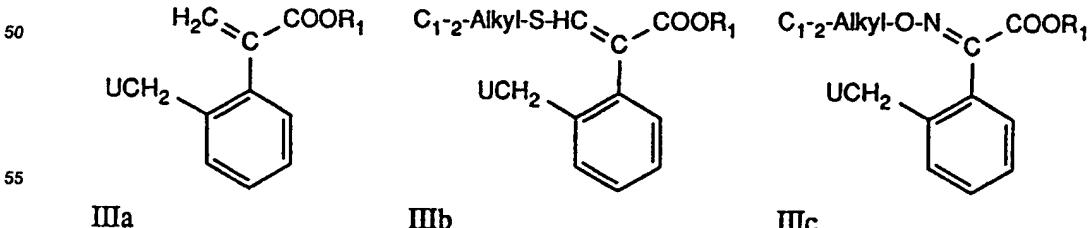
- 20 Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine nucleophile Substitution, die unter den diesbezüglich üblichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden kann. Unter der im Benzylalkoholderivat der Formel III vorhandenen Abgangsgruppe U ist vorzugsweise Chlor, Brom, Jod, Mesyloxy, Benzolsulfonyloxy oder Tosyloxy zu verstehen. Die Umsetzung erfolgt zweckmässigerweise in einem inerten organischen Verdünnungsmittel, wie einem cyclischen Äther, z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan, Aceton, Dimethylformamid oder 25 Dimethylsulfoxid, in Gegenwart einer Base, wie Natriumhydrid, Natrium- oder Kaliumcarbonat, eines tertiären Amins, z.B. eines Trialkylamins, insbesondere Diazabicyclonanon oder Diazabicycloundecan, oder Silberoxid, bei Temperaturen zwischen -20 °C und 80 °C, vorzugsweise im Temperaturbereich von 0 °C bis 20 °C.

Als Alternative kann die Umsetzung unter Phasentransferkatalyse in einem organischen Lösungsmittel, 30 wie beispielsweise Methylenechlorid, in Gegenwart einer wässrigen basischen Lösung, z.B. Natriumhydroxidlösung, sowie eines Phasentransferkatalysators, wie beispielsweise Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, bei Raumtemperatur erfolgen [siehe beispielsweise W.E. Keller, "Phasen-Transfer Reactions", Fluka-Compendium Vol. I und II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1986/1987), in dem insbesondere Chemistry Letters 1980, Seiten 869-870, erwähnt ist].

35 Die Isolierung und Reinigung der so hergestellten Verbindungen der Formel I kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen. Ebenfalls nach an sich bekannten Methoden können allfällig erhaltene Isomerengemische, z.B. E/Z-Isomerengemische, in die reinen Isomeren aufgetrennt werden, beispielsweise durch Chromatographie oder fraktionierte Kristallisation.

Die als Ausgangsmaterialien im erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Oxime Z-OH, z.B. der 40 Formel II, sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung der entsprechenden Carbonylverbindung R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>C=O mit Hydroxylaminhydrochlorid in Gegenwart einer Base, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Pyridin. Weitere Methoden finden sich in Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band X/4, Seiten 3-308 (1968) ("Herstellung und Umwandlung von Oximen").

45 Ebenfalls sind die Ausgangsmaterialien der Formel III, d.h. die α-(2-UCH<sub>2</sub>-phenyl)acrylsäure-alkylester der Formel IIIa, die α-(2-UCH<sub>2</sub>-phenyl)-β-(C<sub>1-2</sub>-alkylthio)-acrylsäure-alkylester der Formel IIIb sowie die 2-(2-UCH<sub>2</sub>-phenyl)-glyoxylsäure-alkylester -O-(C<sub>1-2</sub>-alkyl)oxim der Formel IIIc



- entweder bekannt, oder sie können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. So ist in der europäischen Patentpublikation (EP) 348,766 die Herstellung von  $\alpha$ -(2-Brommethyl-phenyl)-acrylsäure-methylester, in der EP 310,954 und in Angew. Chem. 71, 349-365(1959) die Herstellung von  $\alpha$ -(2-Brommethyl-phenyl)- $\beta$ -methylthio-acrylsäure-methylester und in der EP 363,818 und wiederum in Angew. Chem. 71, 349-365 (1959) die Herstellung von 2-(2-Brommethyl-phenyl)-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim beschrieben. Die noch neuen Verbindungen der Formeln IIIa, IIIb und IIIc bilden einen weiteren Gegenstand vorliegender Erfindung.

Zur Herstellung eines  $\alpha$ -(2-Brommethyl-phenyl)- $\beta$ -methylthio-acrylsäure-C<sub>1</sub>-alkylesters kann man auch eine von dem in der EP 310,954 beschriebenen Verfahren abweichende Synthese verwenden, die als erste Stufe die Bromierung des entsprechenden 3-(4-Brom-benzolsulfonyloxy)-2-(o-tolyl)-acrylsäure-C<sub>1</sub>-alkylesters mit N-Bromsuccinimid zum 3-(4-Brom-benzolsulfonyloxy)-2-(2-brommethyl-phenyl)-acrylsäure-C<sub>1</sub>-alkylester und als zweite Stufe die Umsetzung des letztgenannten Esters mit Natriummethanthiolat zum gewünschten Endprodukt umfasst. Das Ausgangsmaterial 3-(4-Brom-benzolsulfonyloxy)-2-(o-tolyl)-acrylsäure-methylester ist beispielsweise in der EP 310,954 beschrieben.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen fungizide Wirkung und können dementsprechend zur Bekämpfung bzw. Verhütung von Pilzbefall in der Landwirtschaft, im Gartenbau sowie im Holzschutz Verwendung finden. Sie eignen sich insbesondere zur Hemmung des Wachstums oder zur Vernichtung von phytopathogenen Pilzen auf Pflanzenteilen, z.B. Blättern, Stengeln, Wurzeln, Knollen, Früchten oder Blüten, und auf Saatgut sowie von im Erdboden auftretenden Schadpilzen. Ferner können mit den erfindungsgemäßen Verbindungen holzabbauende und holzverfärbende Pilze bekämpft werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind beispielsweise wirksam bei der Bekämpfung von Pilzen der Klassen Deuteromyces, Ascomycetes, Basidiomycetes und Phycromycetes.

Besonders eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Bekämpfung der folgenden Schaderreger:

- Echte Mehltaupilze (z.B. Erysiphe graminis, Erysiphe cichoracearum, Podosphaera leucotricha, Uncinula necator, Sphaerotheca spp.)  
 Rostpilze (z.B. Puccinia tritici, Puccinia recondita, Puccinia hordei, Puccinia coronata, Puccinia striiformis, Puccinia arachidis, Hemileia vastatrix, Uromyces fabae)  
 Schorfspilze (z.B. Venturia inaequalis)  
 Cercospora spp. (z.B. Cercospora arachidicola, Cercospora beticola)  
 Mycosphaerella spp. (z.B. Mycosphaerella fijiensis)  
 Alternaria spp. (z.B. Alternaria brassicae, Alternaria malii)  
 Septoria spp. (z.B. Septoria nodorum)  
 Helminkthosporium spp. (z.B. Helminkthosporium teres, Helminkthosporium oryzae)  
 Plasmopara spp. (z.B. Plasmopara viticola)  
 Pseudoperonospora spp. (z.B. Pseudoperonospora cubensis)  
 Phytophthora spp. (z.B. Phytophthora infestans)  
 Pseudocercosporella spp. (z.B. Pseudocercosporella herpotrichoides)  
 Piricularia spp. (z.B. Piricularia oryzae)  
 Ferner wirken die Verbindungen beispielsweise gegen Pilze der Gattungen Tilletia, Ustilago, Rhizoctonia, Verticillium, Fusarium, Pythium, Gaeumannomyces, Sclerotinia, Monilia, Botrytis, Peronospora, Bremia, Gloeosporium, Cercosporidium, Penicillium, Ceratocystis, Rhynchosporium, Pyrenophora, Diaporthe, Ramularia und Leptosphaeria. Gewisse Vertreter der erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen zudem Wirkung gegen holzschädigende Pilze, wie beispielsweise der Gattungen Coniophora, Gloeophyllum, Poria, Merulius, Trametes, Aureobasidium, Sclerophoma und Trichoderma.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch prophylaktische und kurative, vor allem aber durch deutliche systemische Wirkung aus.

Sie wirken gegen phytopathogene Pilze unter Gewächshausbedingungen bereits bei Konzentrationen von 0,5 mg bis 500 mg Wirkstoff pro Liter Spritzbrühe. Im Freiland werden vorteilhaft Dosierungen von 20 g bis 1 kg Wirkstoff der Formel I pro Hektar und Behandlung zur Anwendung gebracht. Zur Bekämpfung von samen- oder bodenbürtigen Pilzen im Beizverfahren werden mit Vorteil Dosierungen von 0,001 g bis 1,0 g Wirkstoff der Formel I pro kg Samen verwendet.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zu verschiedenartigen Mitteln, z.B. Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, emulgierbaren Konzentraten und pulverförmigen Präparaten, formuliert werden. Die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I, wie oben definiert, sowie Formulierungshilfsstoffe enthalten. Die Mittel enthalten zweckmäßigerverweise zumindest einen der folgenden Formulierungshilfsstoffe: Feste Trägerstoffe; Lösungs- bzw. Dispersionsmittel; Tenside (Netzmittel und Emulgatoren); Dispergiermittel

(ohne Tensidwirkung); und Stabilisatoren.

Als feste Trägerstoffe kommen im wesentlichen in Frage: natürliche Mineralstoffe, wie Kaolin, Tonerden, Kieselgur, Talkum, Bentonit, Kreide, z.B. Schlämmkreide, Magnesiumcarbonat, Kalkstein, Quarz, Dolomit, Attapulgit, Montmorillonit und Diatomenerde; synthetische Mineralstoffe, wie hochdisperse Kieselsäure,

- 5 Aluminiumoxid und Silikate; organische Stoffe, wie Cellulose, Stärke, Harnstoff und Kunstarze; und Düngemittel, wie Phosphate und Nitrate, wobei solche Trägerstoffe z.B. als Granulate oder Pulver vorliegen können.

Als Lösungs- bzw. Dispersionsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Toluol, Xylole, Benzol und Alkylnaphthaline; chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlor-

- 10 benzole, Chlorethylen und Methylenchlorid; aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan und Paraffine, z.B. Erdölfractionen; Alkohole, wie Butanol und Glykol, sowie deren Ether und Ester; Ketone, wie Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; und stark polare Lösungs- bzw. Dispersionsmittel, wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und Dimethylsulfoxid, wobei solche Lösungs- bzw. Dispersionsmittel vorzugsweise Flammpunkte von mindestens 30 °C und Siedepunkte von mindestens 15 50 °C aufweisen, und Wasser. Unter den Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln kommen auch in Frage sogenannte verflüssigte gasförmige Streckmittel oder Trägerstoffe, die solche Produkte sind, welche bei Raumtemperatur und unter Normaldruck gasförmig sind. Beispiele solcher Produkte sind insbesondere Aerosol-Treibgase, wie (Halogen)Kohlenwasserstoffe. Im Falle der Benutzung von Wasser als Lösungsmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden.

- 20 Die Tenside (Netzmittel und Emulgatoren) können nicht-ionische Verbindungen sein, wie Kondensationsprodukte von Fettsäuren, Fettalkoholen oder fettsubstituierten Phenolen mit Ethylenoxid; Fettsäureester und -ether von Zuckern oder mehrwertigen Alkoholen; die Produkte, die aus Zuckern oder mehrwertigen Alkoholen durch Kondensation mit Ethylenoxid erhalten werden; Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid; oder Alkyldimethylaminoxide.

- 25 Die Tenside können auch anionische Verbindungen darstellen, wie Seifen; Fettsulfatester, z.B. Dodecyl-natriumsulfat, Octadecylnatriumsulfat und Cetyl-natriumsulfat; Alkylsulfonate, Arylsulfonate und fettaromatische Sulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate, z.B. Calcium-dodecylbenzolsulfonat, und Butylnaphthalinsulfonate; und komplexere Fettsulfonate, z.B. die Amidkondensationsprodukte von Ölsäure und N-Methyltaurin und das Natriumsulfonat von Diocrylsuccinat.

- 30 Die Tenside können schliesslich kationische Verbindungen sein, wie Alkyldimethylbenzylammonium-chloride, Dialkyldimethylammoniumchloride, Alkyltrimethylammoniumchloride und äthoxylierte quaternäre Ammoniumchloride.

- Als Dispergiermittel (ohne Tensidwirkung) kommen im wesentlichen in Frage: Lignin, Natrium- und Ammoniumsalze von Ligninsulfinsäure, Natriumsalze von Maleinsäureanhydrid-Diisobutylen-Copolymeren, 35 Natrium- und Ammoniumsalze von sulfonierten Polykondensationsprodukten aus Naphthalin und Formaldehyd, und Sulfitablaugen.

- Als Dispergiermittel, die sich insbesondere als Verdickungs- bzw. Antiabsetzmittel eignen, können z.B. Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylalkohol, Alginate, Caseinate und Blutalbumin eingesetzt werden.

- 40 Beispiele von geeigneten Stabilisatoren sind säurebildende Mittel, z.B. Epichlorhydrin, Phenylglycidether und Soyaepoxide; Antioxidantien, z.B. Gallussäureester und Butylhydroxytoluol; UV-Absorber, z.B. substituierte Benzophenone, Diphenylacrylnitrilsäureester und Zimtsäureester; und Deaktivatoren, z.B. Salze der Ethylendiamintetraessigsäure und Polyglykole.

- Die erfindungsgemässen fungiziden Mittel können neben den Wirkstoffen der Formel I auch andere 45 Wirkstoffe enthalten, z.B. anderweitige fungizide Mittel, insektizide und akarizide Mittel, Bakterizide, Pflanzenschwundregulatoren und Düngemittel. Solche Kombinationsmittel eignen sich zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums oder zur spezifischen Beeinflussung des Pflanzenschwundes.

- Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemässen Mittel, je nach deren Art, zwischen 0,0001 und 85 Gewichtsprozent an erfindungsgemässer Verbindung bzw. erfindungsgemässen Verbindungen als Wirkstoff(en). Sie können in einer Form vorliegen, die sich für die Lagerung und den Transport eignet. In solchen Formen, z.B. emulgierbaren Konzentraten, ist die Wirkstoffkonzentration normalerweise im höheren Bereich des obigen Konzentrationsintervalls. Diese Formen können dann mit gleichen oder verschiedenen Formulierungshilfsstoffen bis zu Wirkstoffkonzentrationen verdünnt werden, die sich für den praktischen Gebrauch eignen, und solche Konzentrationen liegen normalerweise im niedrigeren Bereich des obigen Konzentrationsintervalls. Emulgierbare Konzentrate enthalten im allgemeinen 5 bis 85 Gewichtsprozent, vorzugsweise 25 bis 75 Gewichtsprozent, der erfindungsgemässen Verbindung(en). Als Anwendungsformen kommen u.a. gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen und Suspensionen, die sich beispielsweise als Spritzbrühen eignen, in Frage. In solchen Spritzbrühen können z.B. Konzentrationen zwischen 0,0001 und 20 Gewichts-

prozent vorliegen. Im Ultra-Low-Volume-Verfahren können Spritzbrühen formuliert werden, in denen die Wirkstoffkonzentration vorzugsweise von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent beträgt, während die im Low-Volume-Verfahren und im High-Volume-Verfahren formulierten Spritzbrühen vorzugsweise eine Wirkstoffkonzentration von 0,02 bis 1,0 bzw. 0,002 bis 0,1 Gewichtsprozent aufweisen.

- 5 Die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel können dadurch hergestellt werden, dass man mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung mit Formulierungshilfsstoffen vermischt.

Die Herstellung der Mittel kann in bekannter Weise durchgeführt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit festen Trägerstoffen, durch Auflösen oder Suspendieren in geeigneten Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln, eventuell unter Verwendung von Tensiden als Netzmitteln oder Emulgatoren oder von

- 10 Dispergiermitteln, durch Verdünnen bereits vorbereiteter emulgierbarer Konzentrate mit Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln, usw.

Im Falle von pulverförmigen Mitteln kann der Wirkstoff mit einem festen Trägerstoff vermischt werden, z.B. durch Zusammenmahlen; oder man kann den festen Trägerstoff mit einer Lösung oder Suspension des Wirkstoffs imprägnieren und dann das Lösungs- bzw. Dispersionsmittel durch Abdunsten, Erhitzen oder

- 15 durch Absaugen unter verminderter Druck entfernen. Durch Zusatz von Tensiden bzw. Dispergiermitteln kann man solche pulverförmige Mittel mit Wasser leicht benetzbar machen, so dass sie in wässrige Suspensionen, die sich z.B. als Spritzmittel eignen, übergeführt werden können.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch mit einem Tensid und einem festen Trägerstoff zur Bildung eines netzbaren Pulvers vermischt werden, welches in Wasser dispergierbar ist, oder sie 20 können mit einem festen vorgranulierten Trägerstoff zur Bildung eines granulatförmigen Produktes vermischt werden.

Wenn gewünscht, kann eine erfindungsgemäße Verbindung in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie beispielsweise einem alicyclischen Keton, gelöst werden, das zweckmäßigerverweise gelösten Emulgator enthält, so dass die Lösung bei Zugabe zu Wasser selbstemulgierend wirkt. Andernfalls

- 25 kann der Wirkstoff mit einem Emulgator vermischt und das Gemisch dann mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Zudem kann der Wirkstoff in einem Lösungsmittel gelöst und danach mit einem Emulgator gemischt werden. Ein solches Gemisch kann ebenfalls mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Auf diese Weise erhält man emulgierbare Konzentrate bzw. gebrauchsfertige Emulsionen.

- 30 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel kann nach den im Pflanzenschutz bzw. in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden erfolgen. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Bekämpfung von Fungi ist dadurch gekennzeichnet, dass man den zu schützenden Ort oder das zu schützende Gut, z.B. Pflanzen, Pflanzenteile bzw. Samen, mit einer wirksamen Menge einer erfindungsgemäßen Verbindung bzw. eines erfindungsgemäßen Mittels behandelt.

- 35 Die nachstehenden Beispiele illustrieren die Erfindung.

#### I. Herstellung der Wirkstoffe der Formel I:

##### Beispiel 1

- 40 Zu einer Suspension von 0,24 g Natriumhydrid (55-60 % in Öl) in 20 ml Dimethylformamid tropft man unter Argonbegasung bei 5-10 °C 0,637 g 2-(2-Brommethyl-phenyl)-acrylsäure-methylester sowie 0,5 g 3-Trifluormethyl-acetophenonoxim in 2 ml Dimethylformamid zu. Man röhrt das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten. Nach beendeter Reaktion giesst man das Gemisch auf Wasser und extrahiert das wässrige 45 Gemisch mit drei Portionen Äthylacetat. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird dann an Kieselgel unter Verwendung von n-Hexan/Methylenchlorid (1:1) als Laufmittel chromatographisch gereinigt.

- Auf diese Weise erhält man den 2-[ $\alpha$ -{[E/Z- $\alpha$ -methyl-3-trifluormethyl-benzyl]imino]oxy}-o-tolyl]-50 acrylsäure-methylester als farbloses Öl. (MS: 377(4); 115)

##### Beispiel 2

- 1,27 g 2-(2-Brommethyl-phenyl)acrylsäure-methylester und 0,94 g 4-Phenylcyclohexanonoxim werden 55 zu einem Zweiphasengemisch von 30 ml Methylenchlorid und 30 ml 2,2N Natronlauge, enthaltend 4,38 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat als Phasentransferkatalysator, gegeben. Dann wird das Gemisch 30 Minuten intensiv gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die organische Phase abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das organische Lösungsmittel wird abdestilliert. Das zurückblei-

bende Öl wird an Kieselgel unter Verwendung von Äthylacetat/n-Hexan (1:9) als Laufmittel chromatographisch gereinigt.

Auf diese Weise erhält man den 2-[ $\alpha$ {[(4-Phenylcyclohexyliiden)amino]oxy}-o-toly]-acrylsäure-methylester als gelbes Öl. (MS: 363(5); 115)

5

#### Beispiel 3

1 g  $\alpha$ -(2-Brommethyl-phenyl)- $\beta$ -methylthio-acrylsäure-methylester und 0,67 g 3-Trifluormethyl-acetophenonoxim werden zu einem Zweiphasengemisch von 3 ml Methylenchlorid und 3 ml 2,2N Natriumhydroxidlösung, enthaltend 1,5 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat als Phasentransferkatalysator, gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur ca. 15 Minuten intensiv gerührt. Dann fügt man die gleichen Mengen Methylenchlorid, 2,2N Natriumhydroxidlösung und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat hinzu und röhrt weitere 15 Minuten. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und die organische Phase abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des organischen Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl an Kieselgel unter Verwendung von Diäthyläther/n-Hexan (1:1) als Laufmittel chromatographisch gereinigt.

Auf diese Weise erhält man den 2-[ $\alpha$ -{[( $\alpha$ -Methyl-3-trifluormethyl-benzyl)imino]oxy}-o-toly]-3-methylthio-acrylsäure-methylester als gelbes Öl. (MS: 376(30); 161)

20

#### Beispiel 4

Zu einer Suspension von 0,78 g Natriumhydrid (80 % in Öl) in 20 ml Dimethylformamid werden unter Argonbegasung bei 0 °C 5 g 2-(2-Brommethyl-phenyl)-glyoxalsäure-methylester-O-methyloxim und 3,2 g  $\beta$ -Acetonaphthonoxim in 80 ml Dimethylformamid zugetropft, und das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 0 °C nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und dreimal mit Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird an Kieselgel unter Verwendung von Diäthyläther/n-Hexan (1:1) als Laufmittel chromatographisch gereinigt, und das Produkt aus Methylenchlorid/Diäthyläther/n-Hexan kristallisiert.

Auf diese Weise erhält man das 2-[ $\alpha$ -{[(1-[ $\beta$ -Naphthyl]-äthyl)imino]oxy}-o-toly]-glyoxalsäure-methylester-O-methyloxim als weisse Kristalle, Smp. 97-98 °C. (MS: 390(4); 116)

#### Beispiele 5-41

35

Analog dem in Beispiel 1 ("Methode 1"), Beispiel 2 ("Methode 2"), Beispiel 3 ("Methode 3") bzw. Beispiel 4 ("Methode 4") beschriebenen Verfahren erhält man aus dem entsprechenden o-substituierten Benzylbromid der Formel III (U = Br) und dem entsprechenden Oxim der Formel II die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen 5 bis 11 der Formel I, die als Öl erhalten werden.

40 Sie sind, wie auch die Verbindungen der Beispiele 1 bis 4, durch ausgewählte Werte ihres Massenspektrums charakterisiert: Der erste Wert entspricht der höchsten Massenzahl. Der zweite Wert entspricht dem Basis-peak. In Klammern erscheint die Intensität des Signals mit der höchsten Massenzahl in Prozent, bezogen auf den Basis-peak (= 100 %).

45

50

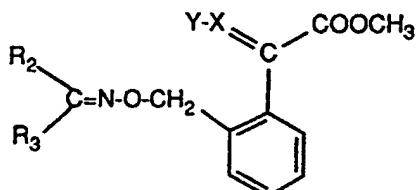


Tabelle 1:

Beispiel	Y-X	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Physikalische Daten (MS)	Methode 1/2/3/4
5	CH <sub>2</sub>	H	4-Chlorphenyl	329(1); 115	1
6	CH <sub>2</sub>	H	Phenyl	295(2); 115	2
7	CH <sub>2</sub>		4-tert.Butyl-cyclohexyliden	343(6); 115	2
7a	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	3,4-Methylen-dioxyphenyl	353(6); 115	1
8	CH <sub>3</sub> S-CH	CH <sub>3</sub>	3,4-Dichlorphenyl	424(2); 161	3
9	CH <sub>3</sub> S-CH	CH <sub>3</sub>	β-Naphthyl	405(1); 161	3
10	CH <sub>3</sub> S-CH	CH <sub>3</sub>	2-Thienyl	314(29); 161	3
11	CH <sub>3</sub> S-CH	CH <sub>3</sub>	2-Pyridyl	356(<0.5); 161	3

In gleicher Weise lassen sich, vorwiegend nach der Methode 4, folgende Methoximino-glyoxylsäure-Derivate der Tabelle 2 gewinnen, die als Feststoffe oder Öle erhalten und durch Schmelzpunkt und/oder MS charakterisiert werden:



35

40

45

50

55

Tabelle 2:

Beispiel	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>		Physikal. Daten
5	12	CH <sub>3</sub>	α,α,α-Trifluor-m-tolyl	Öl 408(<0.5); 186
10	13	CH <sub>3</sub>	3,4-Dichlorphenyl	Smp. 103-105°C
15	14	CH <sub>3</sub>	2-Thienyl	Öl 346(2); 116
20	15	CH <sub>3</sub>	2-Pyridyl	Smp. 82-84°C
25	16		1,2,3,4-Tetra-hydro-α-naphthyliden	Öl 366(1); 116
30	17	CH <sub>3</sub>	4-Chlorphenyl	krist. 343(2); 116
35	18	n-Propyl	Phenyl	krist. 368(<0.5); 116
40	19	CH <sub>3</sub>	4-Methoxyphenyl	krist. 370(10); 116
45	20	CH <sub>3</sub>	3,4,5-Trimethoxyphenyl	Öl 430(49); 116
50	21	CH <sub>3</sub>	2-Furyl	Smp. 95-97°C
55	22	CH <sub>3</sub>	3-Bromphenyl	krist. 389(0.5); 116
60	23	CH <sub>3</sub>	1,4,8-Trimethyl-nona-1,3,7-trienyl	Öl 426(2); 116
65	24	CH <sub>3</sub>	3-Trifluormethyl-benzyl	Öl 422(4); 116
70	25	CH <sub>3</sub>	4-Nitrophenyl	krist. 354(1); 116
75	26	CH <sub>3</sub>	3-Nitrophenyl	krist. 354(0.5); 116
80	27	CF <sub>3</sub>	Phenyl	krist. 222(4); 116
85	28	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	Phenyl	Öl 323(2); 116
90	29	i-Propyl	Phenyl	Öl 368(1); 116
95	30	CF <sub>3</sub>	3-Bromphenyl	Öl 252(2); 116

45

50

55

Tabelle 2: (Fortsetzung)

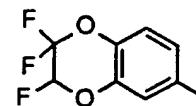
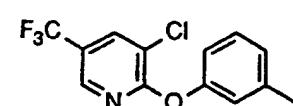
	Beispiel	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>		Physikal. Daten
5	31	CF <sub>3</sub>	4-Tolyl	krist.	222(6); 116
10	32	CH <sub>3</sub>	2-Benzofuryl		Smp. 110-112°C
15	33	CH <sub>3</sub>	3,5-Di(trifluormethyl)-phenyl		Smp. 76-78°C
20	34	CH <sub>3</sub>	4-Fluorphenyl		Smp. 89-90°C
25	35	CH <sub>3</sub> O-CH <sub>2</sub> -	β-Naphthyl	Öl	420(4); 45
30	36	Cyclopropyl	Phenyl	Öl	355(3); 116
35	37	CH <sub>3</sub>	1-Phenoxy-äthyl	krist.	291(63); 116
40	38	CH <sub>3</sub>	3,4-Methylendioxyphenyl	Öl	384(12); 116
45	39	CF <sub>3</sub>	3-Trifluormethyl-phenyl	Öl	240(3); 116
50	40	CH <sub>3</sub>	3-Fluorphenyl		
55	41	Cyclopropyl	3,4-Methylendioxyphenyl		
60	42	Isopropyl	3,4-Methylendioxyphenyl		
65	43	CH <sub>3</sub>	6-(1,4-Benzodioxanyl)		
70	44	Cyclopropyl	6-(1,4-Benzodioxanyl)		
75	45	CH <sub>3</sub>	3,4-(Difluormethylendioxy)phenyl		
80	46	CH <sub>3</sub>	3,4-(Difluormethylendioxy)benzyl		
85	47	CH <sub>3</sub>	3,4-Äthylendioxy-benzyl		
90	48	CH <sub>3</sub>	2,3-(Difluormethylendioxy)phenyl		
95	49	CH <sub>3</sub>	4-Methoxy-3-(methylthiomethyl)-phenyl		
100	50	CH <sub>3</sub>			
105	51	CH <sub>3</sub>			

Tabelle 2: (Fortsetzung)

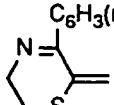
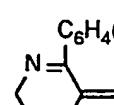
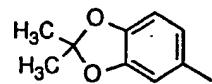
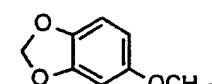
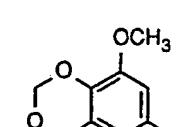
	Beispiel	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Physikal. Daten
5	52		 <p>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(m-Cl,p-Cl)</p>	
10	53		 <p>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(p-Cl)</p>	
15	54	CH <sub>3</sub>	3,4-Methylendioxy-benzyl	
20	55	CH <sub>3</sub>	6-Nitro-3,4-(Methylendioxy)phenyl	
25	56	H	3,4-(Difluormethylendioxy)phenyl	
30	57	CH <sub>3</sub>	2-(3,4-Methylendioxyphenyl)-äthenyl	
35	58	CH <sub>3</sub>	2-(3,4-Methylendioxyphenyl)-äthyl	
40	59	CH <sub>3</sub>	4-Methoxy-3-(methylsulfinylmethyl)phenyl	
45	60	CH <sub>3</sub>	4-Methoxy-3-(methylsulfonylmethyl)phenyl	
50	61	CH <sub>3</sub>	3,4-Propylendioxyphenyl	
	62	CH <sub>3</sub>		
	63	CH <sub>3</sub>		
	64	CH <sub>3</sub>	3,4-Methylendioxybenzoyl	
	65	CH <sub>3</sub>		
	66	CH <sub>3</sub>	3-Allyloxyphenyl	
	67	CH <sub>3</sub>	3-Propargyloxyphenyl	
	68	CH <sub>3</sub>	3-Cyclopropylmethoxy-phenyl	Öl 410(8); 116

Tabelle 2: (Fortsetzung)

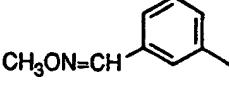
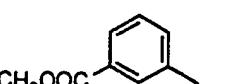
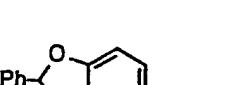
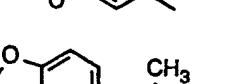
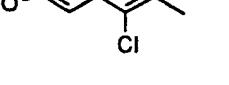
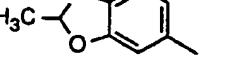
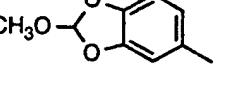
	Beispiel	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Physikal. Daten
5	69	CH <sub>3</sub>	3-(2,2-Dichlorvinyloxy)phenyl	
10	70	CH <sub>3</sub>	3-Cyanophenyl	
15	71	CH <sub>3</sub>	3-Thiocyanatophenyl	
20	72	CH <sub>3</sub>	4-(2,2-Dichlorvinyl)phenyl	
25	73	CH <sub>3</sub>	5-(2-Cyanobenzofuryl) 	
30	74	CH <sub>3</sub>		
35	75	CH <sub>3</sub>		
40	76	CH <sub>3</sub>		
45	77	H		
50	78	CH <sub>3</sub>	4-Difluormethoxyphenyl	
	79	CH <sub>3</sub>	3-Acetoxyphenyl	
	80	CH <sub>3</sub>		
	81	CH <sub>3</sub>		
	82	CH <sub>3</sub>	4-Methoxy-3-nitrophenyl	
	83	CH <sub>3</sub>	4-Methoxy-3-(methoxymethyl)phenyl	
	84	CH <sub>3</sub>	3-Allyloxy-4-methoxyphenyl	

Tabelle 2: (Fortsetzung)

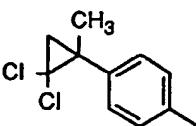
	Beispiel	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Physikal. Daten
5	85	CH <sub>3</sub>	3-Äthoxy-4-methoxyphenyl	
10	86	CH <sub>3</sub>		Öl
15	87	CH <sub>3</sub>	3-(2,5-Dimethylthienyl)	
20	88	CH <sub>3</sub>	2-(5-Methylthienyl)	
25	89	Cyclopropyl	4-Fluorophenyl	
30	90	CH <sub>3</sub>	4-Fluor-3-trifluormethylphenyl	
35	91	H	3-Nitrophenyl	
40	92	CH <sub>3</sub>	3-Cyanomethoxy-phenyl	
45	93	CH <sub>3</sub>	4-Fluor-3-phenoxyphenyl	
50	94	CH <sub>3</sub>	4-Thiocyanato-3-trifluormethylphenyl	
	95	CH <sub>3</sub> CH=CH	3,4-Methylendioxyphenyl	
	96	CN	3,4-Methylendioxyphenyl	
	97	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	3,4-Methylendioxyphenyl	
	98	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	3,4-(Difluormethylendioxy)phenyl	
	99	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3,4-(Difluormethylendioxy)phenyl	
	100	Isopropyl	3,4-(Difluormethylendioxy)phenyl	
	101	Cyclopropyl	3,4-(Difluormethylendioxy)phenyl	
	102	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	3,4-(Difluormethylendioxy)phenyl	
	103	CH <sub>3</sub>	1-(3,4-Methylendioxyphenyl)äthyl	
	104	H	1-Methyl-1-(3,4-Methylendioxyphenyl)äthyl	
	105	H	2-Thienoyl	
	106	CH <sub>3</sub>	4-(Pentafluoräthoxy)phenyl	

Tabelle 2: (Fortsetzung)

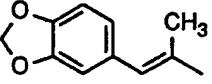
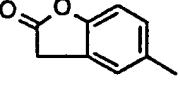
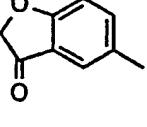
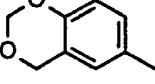
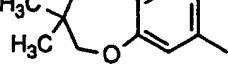
	Beispiel	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Physikal. Daten
5	107	CH <sub>3</sub>	4-(2,2,2-Trifluoräthoxy)phenyl	
10	108	CH <sub>3</sub>	4-(1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropoxy)phenyl	
15	109	CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub>	3,4-Methylendioxyphenyl	
20	110	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	2-Thienyl	
25	111	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	4-Tolyl	
30	112	CH <sub>3</sub>	4-Chlor-2-methoxyphenyl	
35	113	CH <sub>3</sub> CH=CH	3-Trifluormethylphenyl	
40	114	H		
45	115	CH <sub>3</sub>		
50	116	CH <sub>3</sub>		
	117	CH <sub>3</sub>		
	118	CH <sub>3</sub>		
	119	CH <sub>3</sub>	6-Methoxy- $\beta$ -Naphthyl	
	120	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	$\beta$ -Naphthyl	
	121	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	$\beta$ -Naphthyl	
	122	Isopropyl	$\beta$ -Naphthyl	
	123	tert.Butyl	$\beta$ -Naphthyl	

Tabelle 2: (Fortsetzung)

	Beispiel	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Physikal. Daten
5	124	CH <sub>3</sub> S	Phenyl	Öl
10	125	CH <sub>3</sub> S	4-Chlorphenyl	
15	126	CH <sub>3</sub> S	3-Trifluormethylphenyl	
20	127	CH <sub>3</sub> O	4-Chlorphenyl	
25	128	CH <sub>3</sub>	4-Fluorbenzoyl	
30	129	CH <sub>3</sub>	3-Brombenzoyl	
35	130	CH <sub>3</sub>	3-Nitrobenzoyl	
40	131	CH <sub>3</sub>	3-Trifluormethylbenzoyl	
45	132	CH <sub>3</sub>	2-Toluoyl	
50	133	CH <sub>3</sub>	4-Chlor-3-trifluormethyl-benzyl	
55	134	CH <sub>3</sub>	Phenyl	
60	135	CH <sub>3</sub>	3-Chlorphenyl	
65	136	CH <sub>3</sub>	3,5-Dichlorphenyl	
70	137	CH <sub>3</sub>	6-Fluor-3-tolyl	
75	138	CH <sub>3</sub>	3-Trifluormethoxy-phenyl	Öl 425(1); 116
80	139	CH <sub>3</sub>	2-(5-Chlorthienyl)	
85	140	CF <sub>3</sub>	2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthenyl	
90	141	CF <sub>3</sub>	3-Chlorphenyl	
95	142	CF <sub>3</sub>	4-Chlorphenyl	
100	143	CF <sub>3</sub>	$\beta$ -Naphthyl	
105	144	CF <sub>3</sub>	2-Pyridyl	
110	145	Cyclopropyl	3-Chlorphenyl	
115	146	Cyclopropyl	4-Chlorphenyl	

50

55

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Beispiel	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Physikal. Daten
147	Cyclopropyl	3-Bromphenyl	
148	Cyclopropyl	3-Trifluormethyl-phenyl	
149	Cyclopropyl	4-Phenoxyphenyl	
150	Cyclopropyl	β-Naphthyl	

15

Beispiele 151-157

Analog dem in Beispiel 1 ("Methode 1") beschriebenen Verfahren erhält man aus dem entsprechenden o-substituierten Benzylbromid der Formel III (U=Br) und dem entsprechenden Oxim der Formel II die in der 20 nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen der Formel I als Öle:

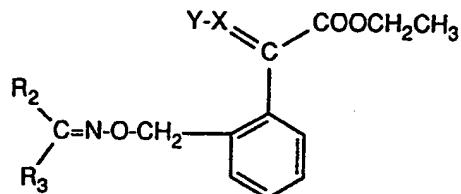


Tabelle 3:

Beispiel	Y-X	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Physikal. Daten (MS)
151	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Fluorphenyl	341(3); 115
152 *)	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Thienyl	329(4); 115
153 *)	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Thienyl	329(6); 115
154	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	3,4-Dichlorphenyl	391(2); 115
155	CH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	Phenyl	205(0,5); 115
156	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Nitrophenyl	368(2); 115
157	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	β-Naphthyl	373(7); 115

\*) Verbindungen 152 and 153 sind E/Z-Isomere (nicht zugeordnet).

55 FormulierungsbeispieleF1:

Ein emulgierbares Konzentrat hat z.B. folgende Zusammensetzung:

	g/Liter
5 Wirkstoff der Tabellen 1 bis 3	100
5 Nonylphenol-(10)äthoxylat (nicht ionischer Emulgator)	50
10 Calcium-dodecylbenzolsulfonat (anionischer Emulgator)	25
15 N-Methyl-2-pyrrolidon (Lösungsvermittler)	200
Gemisch von Alkylbenzolen (Lösungsmittel)	ad 1 Liter

15 Der Wirkstoff und die Emulgatoren werden im Lösungsmittel und im Lösungsvermittler gelöst. Durch Emulgieren dieses Konzentrates in Wasser kann eine gebrauchsfertige Spritzbrühe beliebiger Verdünnung hergestellt werden.

20 F2:

Ein Spritzpulver hat z.B. folgende Zusammensetzung:

	Gewichtsprozent
25 Wirkstoff der Tabellen 1 bis 3	25,0
Kieselsäure (hydratisiert; Trägerstoff)	20,0
Natrium-laurylsulfat (Netzmittel)	2,0
Natrium-lignosulfonat (Dispergiermittel)	4,0
30 Kaolin (Trägerstoff)	49,0

35 Die Komponenten werden miteinander vermischt und in einer geeigneten Mühle feingemahlen. Durch Dispergieren des Gemisches in Wasser ergibt sich eine Suspension, die sich als gebrauchsfertige Spritzbrühe eignet.

Biologische Beispiele:

Beispiel B1: Puccinia coronata (kurative Wirkung)

40 30-40 Haferkeimlinge der Sorte "Selma" (verteilt auf 2 Töpfe mit 7 cm Ø) werden durch Besprühen mit einer wässrigen Sporesuspension (ca. 150'000 Uredosporen/ml) mit Puccinia coronata infiziert. Anschliessend inkubiert man die Testpflanzen während 24 Std. bei 20-24 °C und Taupunktbedingungen. Danach werden die Haferkeimlinge mit einer aus einem Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (mit 160 ppm Aktivsubstanz) allseitig gründlich besprüht. Die weitere Kultivierung erfolgt in einer Klimakabine bei 19 °C und einer Photoperiode von 14 Std. Die Versuchsauswertung erfolgt 9-10 Tage nach der Infektion durch Ermittlung der von Puccinia coronata befallenen Blattfläche in Prozent gegenüber der infizierten, nicht behandelten Kontrolle.

45 Über 75 % Wirkung bei 160 ppm zeigen z.B. folgende Verbindungen:

3,8,9,11,12,17,78,90,107,128,131,133,138,148.

50 Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen zeigten einen Puccinia-Befall von 100 %.

Beispiel B2: Wirkung gegen Cercospora arachidicola auf Erdnusspflanzen  
(kurative Wirkung)

55 Zwei Erdnusspflanzen der Sorte "Tamnut" werden im 4-Blattstadium mit einer Konidiensuspension von Cercospora arachidicola (ca. 200'000 Konidien/ml) besprüht und anschliessend bei 25-26 °C und Taupunktbedingungen inkubiert. Nach zwei Tagen besprüht man die Pflanzen allseitig gründlich mit einer aus einem Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (mit 160 ppm Aktivsubstanz). Die behandelten

Pflanzen werden anschliessend in einer Klimakabine inkubiert bei folgenden Bedingungen: 25-27 °C und 80 % Luftfeuchtigkeit bei Tag, 20 °C und Taupunktbedingungen während der Nacht; die Photoperiode beträgt jeweils 16 Stunden. 12 Tage nach der Behandlung erfolgt die Versuchsauswertung durch Ermittlung der von Cercospora arachidicola befallenen Blattfläche in Prozent gegenüber der infizierten Kontrolle.

- 5 Im Vergleich zu unbehandelten, aber infizierten Kontrollpflanzen (Anzahl und Grösse der Flecken = 100 %), zeigen Erdnusspflanzen, die mit Wirkstoffen aus den Tabellen behandelt wurden, einen stark reduzierten Cerpospora-Befall.  
Über 75 % Wirkung bei 160 ppm zeigen z.B. folgende Verbindungen:  
3,8,9,10,11,12,13,14,17,19,22,24,25,26,30,32,33,34,36,38,40,41,44,49,52,66,68,71,83,90,101,129,130,133,138-  
10 ,145,148.

#### Beispiel B3: Erysiphe graminis (protektive Wirkung)

- 30-40 Weizenkeimlinge der Sorte "Lita" (verteilt auf 2 Töpfe mit 7 cm Ø) werden im 1-Blattstadium mit einer aus einem Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (mit 160 ppm Aktivsubstanz) gründlich besprüht und anschliessend im Gewächshaus weiterkultiviert. Einen Tag nach der Behandlung bestäubt man die Pflanzen mit Konidien von Erysiphe graminis. Die Versuchsauswertung erfolgt 7 Tage nach der Infektion durch Ermittlung der von Erysiphe graminis überwachsenen Blattoberfläche in Prozent gegenüber der infizierten Kontrolle.  
20 Über 75 % Wirkung bei 160 ppm zeigen z.B. folgende Verbindungen:  
1,3,4,5,7A,8,9,10,11,13,15,16,18,23,24,25,27,29,31,33,34,37,39,40,52,53,70,86,89,105,119,120,126,127,128,1-  
35,137,141,149.  
Unbehandelte, aber infizierte Kontrollpflanzen zeigen einen Erysiphæ-Befall von 100 %.

#### Beispiel B4: Venturia inaequalis (kurative Wirkung)

- Zwei Apfelsämlinge der Sorte "Golden Delicious" werden mit einer Konidiensuspension von Venturia inaequalis besprüht und anschliessend bei 18 °C und Taupunktbedingungen inkubiert. Nach 24 Stunden besprüht man die Pflanzen allseitig gründlich mit einer aus einem Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (mit 50 ppm Aktivsubstanz). Die behandelten Apfelsämlinge werden anschliessend im Gewächshaus weiterkultiviert. 9-10 Tage nach der Behandlung erfolgt die Versuchsauswertung durch Ermittlung der von Venturia inaequalis überwachsenen Blattoberfläche in Prozent gegenüber der infizierten Kontrolle.  
Über 75 % Wirkung bei 50 ppm zeigen z.B. folgende Verbindungen:  
35 1,3,7A,8,9,10,12,13,14,15,17,19,20,22,24,28,29,30,31,32,33,34,36,38,44,49,54,61,64,66,78,82,83,85,105,106,1-  
17,124,131,134,135,139,142,147,154,157.

#### Beispiel B5: Alternaria brassicae (protektive Wirkung)

- 40 4 Kohlsämlinge, Sorte "Vorbote", verteilt auf 2 Töpfe, werden im 6-Blattstadium mit einer aus einem Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (mit 50 ppm Aktivsubstanz gründlich besprüht und anschliessend in einer Klimakabine bei 19 °C und 16 Std. Beleuchtung pro Tag weiterkultiviert. Zwei Tage nach der Behandlung erfolgt die Infektion der Pflanzen durch Besprühen mit einer wässrigen Konidiensuspension (ca. 30'000 Konidien/ml). Danach werden die Kohlpflanzen bei 24-26 °C, Taupunktbedingungen und einer Fotoperiode von 16 Std. inkubiert. Die Versuchsauswertung erfolgt 2-5 Tage nach der Infektion durch Ermittlung der von Alternaria brassicae befallenen Blattfläche in Prozent gegenüber der infizierten, nicht behandelten Kontrolle.

- Über 75 % Wirkung bei 50 ppm zeigen z.B. folgende Verbindungen:  
1,3,4,8,9,12,13,14,17,20,22,23,24,25,26,28,29,30,31,32,33,34,36,38,54,55,67,92,105,124,130,136,138,143,150-  
50 ,157.

#### Beispiel B6: Wirkung gegen Phytophthora infestans auf Tomaten

- a) Kurative Wirkung  
55 Tomatenpflanzen der Sorte "Roter Gnom" werden nach dreiwöchiger Anzucht mit einer Zoosporensuspension des Pilzes besprüht und in einer Kabine bei 18 bis 20 °C und gesättigter Luftfeuchtigkeit inkubiert. Unterbruch der Befeuchtung nach 24 Stunden. Nach dem Abtrocknen der Pflanzen werden diese mit einer Brühe besprüht, die die als Spritzpulver formulierte Wirksubstanz in einer Konzentration

von 200 ppm enthält. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen wieder in der Feuchtkabine während 4 Tagen aufgestellt. Anzahl und Grösse der nach dieser Zeit aufgetretenen typischen Blattflecken sind der Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

b) Präventiv-Systemische Wirkung

- 5 Die als Spritzpulver formulierte Wirksubstanz wird in einer Konzentration von 60 ppm (bezogen auf das Bodenvolumen) auf die Bodenoberfläche von drei Wochen alten eingetopften Tomatenpflanzen der Sorte "Roter Gnom" gegeben. Nach dreitägiger Wartezeit wird die Blattunterseite der Pflanzen mit einer Zoosporensuspension von Phytophthora infestans besprührt. Sie wurden dann 5 Tage in einer Sprühkabine bei 18 bis 20 °C und gesättigter Luftfeuchtigkeit gehalten. Nach dieser Zeit bilden sich typische 10 Blattflecken, deren Anzahl und Grösse zur Bewertung der Wirksamkeit der geprüften Substanzen dienen. Verbindungen aus den Tabellen 1-3 erzielen eine Hemmung des Krankheitsbefalls auf unter 20 %.

Beispiel B7: Plasmopara viticola (protektive Wirkung)

- 15 2 Rebstecklinge der Sorte Riesling x Sylvaner werden jeweils im 4-5 Blattstadium mit einer aus einem Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (mit 160 ppm Aktivsubstanz) allseitig gründlich besprührt und anschliessend in einer Klimakabine bei 17 °C, 70-80 % rel. Luftfeuchtigkeit und einer Photoperiode von 16 Stunden weiterkultiviert. Nach 6 Tagen erfolgt die Infektion der Versuchspflanzen durch Besprühen der Blattunterseiten mit in destilliertem Wasser suspendierten Zoosporangien (ca. 300'000 20 Sporangien/ml) von Plasmopara viticola. Danach werden die Rebpflanzen wie folgt inkubiert: 1 Tag bei 22 °C und Taupunktbedingungen im Dunkeln und anschliessend 4 Tage im Gewächshaus. Um die Fruktifikation von Plasmopara viticola zu induzieren, werden die Reben am 5. Tag nach der Infektion in eine Klimakabine mit Taupunktbedingungen und 22 °C überführt.

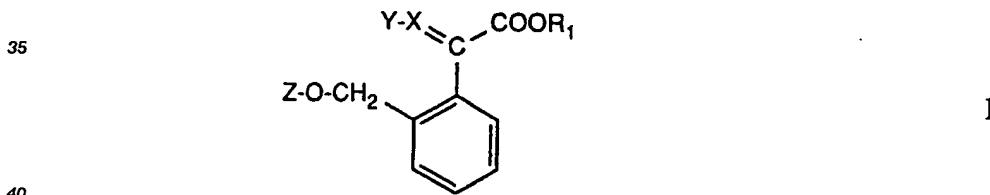
Die Versuchsauswertung erfolgt jeweils am 6. Tag nach der Infektion durch Ermittlung der durch 25 Plasmopara viticola befallenen Blattfläche in % gegenüber der infizierten, nicht behandelten Kontrolle.

Über 75 % Wirkung bei 160 ppm zeigen z.B. folgende Verbindungen:

3,4,8,9,11,12,17,22,24,28,29,30,31,32,33,36,38,41,43,45,53,61,62,82,102,107,120,125,129,135,138,147,150.

**Patentansprüche**

- 30 1. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

- R<sub>1</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl bedeutet,  
(Y-X) CH<sub>2</sub> =, C<sub>1-2</sub>-Alkylothio-CH= oder C<sub>1-2</sub>-alkyl-ON= bedeutet  
45 und Z für eine Aldimino- oder Ketiminogruppe steht.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin Z für eine Gruppe

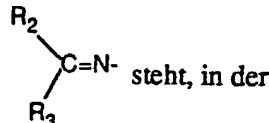


- 55 steht, worin R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>3-6</sub>-Cycloalkyl und R<sub>3</sub> C<sub>1-6</sub>-Alkyl, Aryl-C<sub>1-4</sub>-alkyl, Heteroaryl-C<sub>1-4</sub>-alkyl, C<sub>2-6</sub>-Alkenyl, Aryl-C<sub>2-4</sub>-alkenyl, Heteroaryl-C<sub>2-4</sub>-alkenyl, C<sub>3-6</sub>-Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, C<sub>2-4</sub>-Alkanoyl, Aroyl oder Heteroaroyl bedeuten, oder R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gegebenenfalls

nenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltenden vier- bis siebengliedrigen gesättigten Ring bilden, der zudem einen gegebenenfalls substituierten ankondensierten Benzolring aufweisen kann.

3. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R<sub>1</sub> Methyl bedeutet.
5. 4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin (Y-X) Methylen, Methylthiomethylen oder Methoxyimino bedeutet.
10. 5. Verbindungen nach Anspruch 1, worin Z für eine Gruppe

10



steht, in der

15

- |   |   |
|---|---|
| R <sub>2</sub>                            | Wasserstoff, C <sub>1-4</sub> -Alkyl, C <sub>1-4</sub> -Halogenalkyl, C <sub>3-6</sub> -Cycloalkyl, C <sub>2-4</sub> -Alkenyl, C <sub>2-4</sub> -Alkinyl, C <sub>1-2</sub> -Alkoxymethylen, C <sub>1-2</sub> -Alkylthiomethyl, C <sub>1-4</sub> -Alkylsulfonyl, C <sub>1-3</sub> -Alkoxy, C <sub>1-3</sub> -Alkylthio oder Cyano  |
| 20 und R <sub>3</sub>                     | C <sub>1-6</sub> -Alkyl, Aryl-C <sub>1-4</sub> -alkyl, Heteroaryl-C <sub>1-4</sub> -alkyl, C <sub>2-12</sub> -Alkenyl, Aryl-C <sub>2-4</sub> -alkenyl, Aryloxy-C <sub>1-4</sub> -alkyl, Heteroaryloxy-C <sub>1-4</sub> -alkyl, Heteroaryl-C <sub>2-4</sub> -alkenyl, C <sub>3-6</sub> -Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, C <sub>2-5</sub> -Alkanoyl, Aroyl oder Heteroaroyl bedeuten, |
| 25 oder R <sub>2</sub> und R <sub>3</sub> | zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gegebenenfalls ein Sauerstoffatom, Schwefelatom und/oder Stickstoffatom enthaltenden vier- bis siebengliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, der zudem einen gegebenenfalls substituierten ankondensierten Benzolring aufweisen kann.                             |

30

6. Verbindungen nach Anspruch 5, worin R<sub>1</sub> Methyl und (Y-X) Methoxyimino bedeuten.

35

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 2 bis 4, worin in der Gruppe R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>C=N- der Substituent R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>3-6</sub>-Cycloalkyl und der Substituent R<sub>3</sub> gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Heteroaryl bedeuten.

40

8. Eine Verbindung nach Anspruch 1, ausgewählt aus  
2-[α-{[(α-Methyl-3-trifluormethyl-benzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-3-methylthio-acrylsäure-methylester,  
3-Methylthio-2-[α-{[(1-[β-naphthyl]-äthyl)imino]oxy}-o-tolyl]-acrylsäure-methylester,  
2-[α-{[(α-Methyl-2-thenyl)imino]oxy}-o-tolyl]-3-methylthio-acrylsäure-methylester,  
2-[α-{[(α-Methyl-3,4-dichlorbenzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-3-methylthio-acrylsäure-methylester,  
2-[α-{[(1-[β-Naphthyl]-äthyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim,  
2-[α-{[(α-Methyl-3-trifluormethyl-benzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim,  
2-[α-{[(α-Methyl-3,4-dichlorbenzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim,  
2-[α-{[(α-Methyl-2-thenyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim und  
2-[α-{[(α-Methyl-3-trifluormethyl-benzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-acrylsäure-methylester.

45

9. Eine Verbindung nach Anspruch 5, ausgewählt aus

50

- 2-[α-{[(α-Methyl-3-brombenzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim,  
2-[α-{[(α-Methyl-m-(trifluormethyl)phenäthyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim,  
2-[α-{[(1-[2-Benzofuryl]-äthyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim,  
2-[α-{[(α-Methyl-3,5-bis-trifluormethyl-benzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim und  
2-[α-{[(α-Methyl-3,4-methylendioxybenzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim.

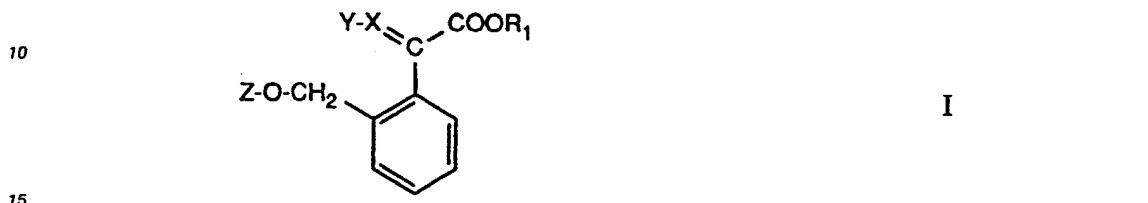
55

10. Fungizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 zusammen mit einem geeigneten Trägermaterial enthält.

11. Mittel gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 2,3,4,7 oder 8 enthält.

12. Mittel gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 5,6 oder 9 enthält.

13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel

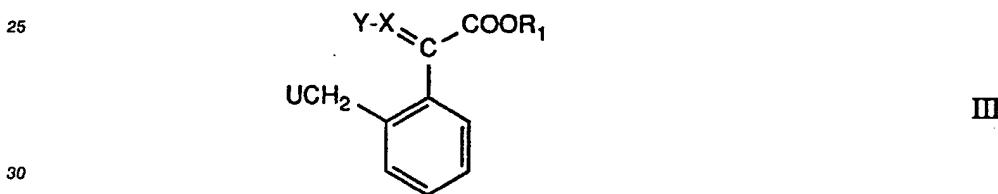


worin

R<sub>1</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl bedeutet,

(Y-X) CH<sub>2</sub> =, C<sub>1-2</sub>-Alkylthio-CH = oder C<sub>1-2</sub>-alkyl-ON = bedeutet

20 und Z für eine Aldimino- oder Ketiminogruppe steht, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Oxim Z-OH, worin Z für eine Aldimino- oder Ketiminogruppe steht, mit einem Benzylalkoholderivat der allgemeinen Formel



zur Reaktion bringt,

worin R<sub>1</sub> und (Y-X) die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und U eine Abgangsgruppe bedeutet.

35 14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgangsgruppe U Chlor, Brom, Jod, Mesyloxy, Benzolsulfonyloxy oder Tosyloxy ist:

40 15. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung bzw. Verhütung von Pilzbefall in der Landwirtschaft, im Gartenbau und im Holzschutz.

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER  
RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 9035

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 370 629 (ICI) * Ansprüche 1,6 *	1,10	C 07 C 251/60 C 07 C 323/56 A 01 N 37/36
A	EP-A-0 348 766 (BASF) * Anspruch 1 *	1	
A	EP-A-0 253 213 (BASF) * Ansprüche 1,3 *	1,10	
A	EP-A-0 212 859 (ICI) * Spalte 1, Satz 1; Tabelle II, Seiten 15,16 *	1,10	
A	EP-A-0 178 826 (ICI) * Ansprüche 1,20 *	1,10	

RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)
C 07 C 251/60 C 07 C 323/56 A 01 N 37/36

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt
---

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Berlin	27 August 91	KAPTEYN H G

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument
A : technologischer Hintergrund		
O : nichtschriftliche Offenbarung		
P : Zwischenliteratur		
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		